Kirkwood Instability について

山口大・文理　永井克彦
東大・教養　内藤豊昭

こゝでKirkwood Instabilityというのは，Kirkwood-Monroeの融解に関する分子場近似理論への補足という形で提出された，1951年の論文の内容のことを指している。その内容は，一応rigorousなものであると謂われて来たが，一次元のhard rod系に不安定性が存在するという結論が得られる等の問題点が指摘されて来た。我々は，そのKirkwood Instabilityの理論が結局誤っている点を明らかにする。

先づ，BGY階級方程式の第一方程式から出発する。

$$\nabla_1 \ln n_1(1) + \beta \nabla_1 U(1) = -\beta \int [\nabla_1 v(1-2)]\, n_1(2)\, g_2(1,2)\, d2, \tag{1}$$

こゝで$n_1(1)$は一体分布函数，$U(1)$は適当な外場のポテンシャル，$v(1-2)$は粒子間相互作用，$g_2(1,2)$は二体の相関函数である。又，簡単の為，座標$\mathbf{r}_i$のかわりにiと書いた。今均一な液相を考え，そこに何らかのゆらぎが生じて

$$n_1(1) = n_\ell + n_\ell \phi(1) \tag{2}$$

$$g_2(1,2) = g_\ell(1-2) + \chi(1,2) \tag{3}$$

となったとする。但し添字ℓは均一な液相の量であることを示す(2),(3)を(1)に代入してϕ, χに関して一次までとり，両辺をFourier変換すると

$$\phi(\mathbf{k}) = M(\mathbf{k}) \,/\, (1 - G(\mathbf{k})) \tag{4}$$

但し

$$G(\mathbf{k}) = \frac{i n \beta}{k^2} \int \frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}{r}\, v'(r)\, g_\ell(r)\, e^{i\mathbf{kr}}\, d\mathbf{r} \tag{5}$$

$$M(\mathbf{k}) = i \int \frac{\mathbf{k}\cdot\Delta(\mathbf{r})}{k^2}\, e^{i\mathbf{kr}}\, d\mathbf{r} \tag{6}$$

$$\Delta(\mathbf{r}) = \beta \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) + \beta n_\ell \int \nabla_{\mathbf{r}} v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, \chi(\mathbf{r},\mathbf{r}')\ \mathbf{r}' \tag{7}$$

が得られる。こゝで，もし(4)の分母に零点があれば，その時の波数k_cに対応するゆら

ぎ $\phi(k_c)$ は自発的に成長することになる。

今，2体力として剛体球ポテンシャル(半径 a)をとれば

$$e^{-\beta v(r)} = \theta(r-a)$$

$$-\beta v'(r)\, e^{-\beta v(r)} = \delta(r-a) \tag{8}$$

となる。一方2体相関函数 $g_\ell(r)$ を

$$g_\ell(r) = e^{-\beta v(r)} f(r) \tag{9}$$

と書くと，f(r) は r = b で連続函数と見做せるから(5)式の中で

$$-\beta v'(r)\, g_\ell(r) = f(a+\varepsilon) = g_\ell(a+\varepsilon) \tag{10}$$

とおくことが出来る。

$$\therefore\quad G(k) = -\frac{in}{k^2}\int \frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}{r}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, \delta(r-a)\, d\mathbf{r}\cdot g_\ell(a+\varepsilon) \tag{11}$$

(11)式を用いて，一次元乃至三次元系について $1-G(k)=0$ の根を求めることが出来[3]，剛体系は，一次元系〜三次元系に於いて，不安定性をもつことになる。

以上の話の面白い点は，g_ℓ に何も異常性が存在しないにもかかわらず，液相に不安定性が生じるという点であるが，一方で，一次元系にも不安定性を生じるという欠点をもっている。Kirkwood Instalility に対し，この観点からの批判が Kunkin & Frisch[3] によって為された。我々の取り扱いは，この Kunkin Frisch の批判を徹底させ，Kirkwood Instality に根拠のないことを示す。

先づ，外場 U(1) があるときの $n_1(1)$ のゆらぎは，摂動論で

$$\phi(\mathbf{k}) = -\beta U(\mathbf{k})\,[1+n\,\tilde{h}(\mathbf{k})] \tag{12}$$

と求められる。但し $\tilde{h}(\mathbf{r})$ は $(g_\ell(r)-1)$ の Fourier変換である。(12) に於いては，$\tilde{h}(\mathbf{k})$ に異常性があれば $\phi(\mathbf{k})$ にも自発的なゆらぎが存在することになる。ところで，(12) は外場の一次までの近似としては正確であり，一方又，(5) 式 もゆらぎの一次までは正確なものとされているから，本来両者は一致しなければならないはずである。Kirkwood 理論では，$g^{(2)}$ のゆらぎと n_1 のゆらぎが独立なものとして取り扱われているが，これ

は誤まりであり，g_2 は常に n_1 の汎函数として書かれるものである。g_2 に於ける n_1 のゆらぎに寄因する変化分

$$\frac{\delta g_2(1,2)}{\delta n_1(3)}\ \delta n_1(3) \tag{13}$$

を正しく取り入れると，(4)式に於ける G(k) は完全に打ち消され，BGY方程式をゆらぎの一次について展開した結果が(12)式に一致するという当然の結果が得られる。詳細は我々の論文[4]にゆづる。

我々の計算では外場に対する系の応答という形で計算しているが，G(k) が消去されるということは，より一般的であり，外場がない時は n_1 のゆらぎは(13)の項によって常に打ち消されることになる。

参考文献

1) Kirkwood and Monroe, J. Chem. Phys. **9** (1941), 514.
2) Kirkwood, Phase Transformation in Solids (John Wiley & Sons, Inc. 1951), p. 67 ~ 76.
3) Kunkin and Frisch, J. Chem. Phys. **50** (1969), 1817.
4) T. Naitoh and K. Nagai, to be published in J. Stat. Phys. (November 1974).

(註) 研究会席上，小林謙二氏より，Kirkwood Instability とは，Kirkwood Monroe 分子理論を含む広い意味で用いられるとの御指摘があったが，我々の議論は1951年の Kirkwood 理論のみを対象にしていることを断っておく。